

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

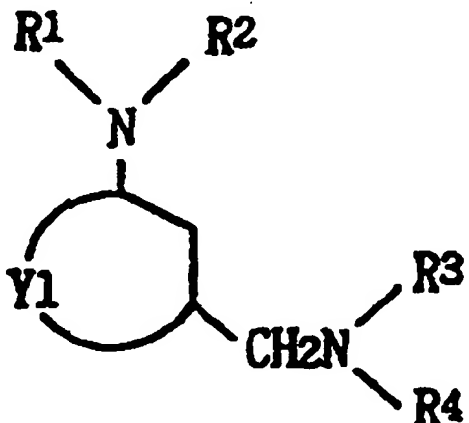
IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

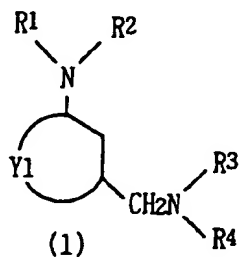


PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C07C 211/36, 209/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/32729</p> <p>(43) 国際公開日 1998年7月30日(30.07.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00192</p> <p>(22) 国際出願日 1998年1月20日(20.01.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/11065 1997年1月24日(24.01.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒590 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 山本健一(YAMAMOTO, Kenichi)(JP/JP) 〒671-11 兵庫県姫路市大津区恵美酒町2-76 Hyogo, (JP) 松岡一之(MATSUOKA, Kazuyuki)(JP/JP) 〒639-02 奈良県北葛城郡上牧町米山台3-4-16 Nara, (JP) 八木原熙(YAGIHARA, Hiroshi)(JP/JP) 〒671-01 兵庫県姫路市の形町形1177-5 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 飯田充生(KUWATA, Mitsuo) 〒530 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番19号 フヨウビル10階 Osaka, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: ALICYCLIC POLYAMINES AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF</p> <p>(54) 発明の名称 脂環式ポリアミン類およびその製造方法</p> <p>(57) Abstract Alicyclic polyamines represented by general formula (1), wherein Y<sub>1</sub> is a saturated aliphatic hydrocarbon group; and R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> are each independently hydrogen, alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl. The polyamines can be prepared by reductive amination of 3-formylcycloalkanones or 3-formylcycloalkenones.</p> <div style="text-align: center;">  <p>(1)</p> </div>		

脂環式ポリアミン類は、下記式 (1)



(式中、 $Y_1$  は飽和脂肪族炭化水素基を示し、 $R^1 \sim R^4$  は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す)

で表される。脂環式ポリアミン類は、3-ホルミルシクロアルカノン類又は3-ホルミルシクロアルケノン類を還元的にアミノ化して得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GM	ガンナ	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	DE	ドイツ	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	IE	アイルランド	MR	モロッコ	US	米国
BR	ブラジル	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
BS	バハマ	IT	イタリア	MX	メキシコ	VN	ベトナム
CA	カナダ	JP	日本	NE	ニジェール	ZW	ジンバブエ
CC	ココス (パーム) 島	KE	ケニア	NL	オランダ		
CH	スイス	KG	キルギス	NO	ノルウェー		
CI	コートジボワール	KR	韓国	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
CN	中国	LA	ラオス	PT	ポルトガル		
CO	コロンビア	LC	セント・ルシア	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア		
DE	ドイツ	LR	リベリア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LS	レソト	SE	スウェーデン		
EE	エストニア			SG	シンガポール		
				SI	スロベニア		
				SK	スロバキア		
				SL	シエラ・レオネ		

## 明細書

## 脂環式ポリアミン類およびその製造方法

5

## 技術分野

本発明は、例えば、熱可塑性ポリマー又は熱硬化性ポリマーのジアミン成分などとして有用な脂環式ポリアミン類及びその製造方法に関する。

10

## 背景技術

近年、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、エポキシ樹脂の用途の拡大に伴い、耐候性、耐水性、耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械的特性などのポリマーの性質の向上が求められている。これらのポリマーの性質を向上させるために、ポリマーの構成成分であるジアミン化合物の分子構造が複雑な化合物が提案されている。例えば、イソホロンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ジアミノブタン、トリレンジアミンなどが挙げられる。

しかし、これらのジアミン化合物は、分子構造が複雑なため、工業的に効率よく合成するのが容易でなく、経済的でない。また、副原料として一般的に、有毒な青酸を使用するため、工業的に製造する方法としては問題がある。

また、エポキシ樹脂の硬化剤として、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノプロピルアミンなどの脂肪族ポリアミン；イソホロンジアミンなどの脂環式ポリアミン；キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ポリアミンなどが知られている。

しかし、これらのポリアミンでは、前記ポリマーの全ての性質を高いレベルでバランスよく向上させることが困難である。

従って、本発明の目的は、ポリマーのジアミン成分などとして有用なポリアミン類およびその製造方法を提供することにある。

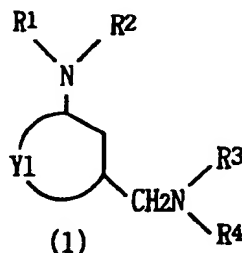
本発明の他の目的は、前記ポリアミン類を効率よく安価に得る方法を提供することにある。

5

### 発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の構造を有する脂環式ポリアミン類がポリマーのジアミン成分などとして有用であることを見だし、本発明を完成した。

10 すなわち、本発明の脂環式ポリアミン類は、下記式(1)



15

(式中、 $Y_1$  は飽和の脂肪族炭化水素基を示し、 $R^1 \sim R^4$  は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す)

20

で表される。脂環式ポリアミン類は、3-ホルミルシクロアルカノン類又は3-ホルミルシクロアルケノン類を還元的にアミノ化して得ることができる。

なお、本明細書において、「脂環式ポリアミン類」とは、一分子中に2個以上の同一または異なる1級アミン、2級アミン、3級アミンを有している脂環式化合物をいう。

25

### 発明を実施するための最良の形態

#### [脂環式ポリアミン類]

前記式(1)の脂環式ポリアミン類において、 $Y_1$ で表わされる2価の飽和脂肪族炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分枝鎖状であってもよく、分枝鎖状炭化水素基においては、同一炭素上に1又は2個のアルキル基が置換していてもよい。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、2, 2-ジメチルテトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などの $C_{1-10}$ アルキレン基などが例示できる。好ましい直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基は $C_{2-8}$ アルキレン基、特に $C_{2-6}$ アルキレン基である。

また、これらの脂肪族炭化水素基には、種々の置換基、例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、 $C_{1-4}$ アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基など）、芳香族炭化水素基（フェニル基などのアリール基）などが適当な位置に置換していてもよい。

前記式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基などの直鎖状又は分枝鎖状 $C_{1-10}$ アルキル基が例示できる。好ましいアルキル基は、 $C_{1-6}$ アルキル基、特に $C_{1-4}$ アルキル基である。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの $C_{3-10}$ シクロアルキル基が例示できる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが例示できる。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などの $C_{7-10}$ アラルキル基が例示できる。これらの脂環式ポリアミン類は、使用目的に応じて、選択でき

る。

好ましい脂環式ポリアミン類は、 $R^1 \sim R^4$  が水素原子又は低級  $C_{1-4}$  アルキル基である脂環式ポリアミン類（例えば、3-N-メチルアミンメチル-N-メチルシクロヘキサアミン、3-N-エチルアミンメチル-N-エチルシクロヘキサアミン、3-N, N-ジメチルアミンメチル-N, N-ジメチルシクロヘキサアミン、3-N, N-ジエチルアミンメチル-N, N-ジエチルシクロヘキサアミンなど）である。特に、 $R^1 \sim R^4$  が水素原子である3-アミノメチルシクロアルキルアミンは、ポリマーの原料などとして有用である。

このような3-アミノメチルシクロアルキルアミンとしては、3-アミノメチルシクロペンチルアミン、3-アミノメチルシクロヘキシルアミン、3-アミノメチル-5-メチルシクロヘキシルアミン、3-アミノメチルシクロヘプチルアミン、3-アミノメチル-5, 5-ジメチルシクロヘキシルアミン、3-アミノメチルシクロオクチルアミン、3-アミノメチル-5-メチルシクロオクチルアミン、5-フェニル-3-アミノメチルシクロヘキシルアミンなどが例示できる。好ましい3-アミノメチルシクロアルキルアミンは、3-アミノメチル-5, 5-ジメチルシクロヘキシルアミンである。

脂環式ポリアミン類は、そのままでも使用できるが、酸と反応させて、脂環式ポリアミン類の塩としても使用できる。

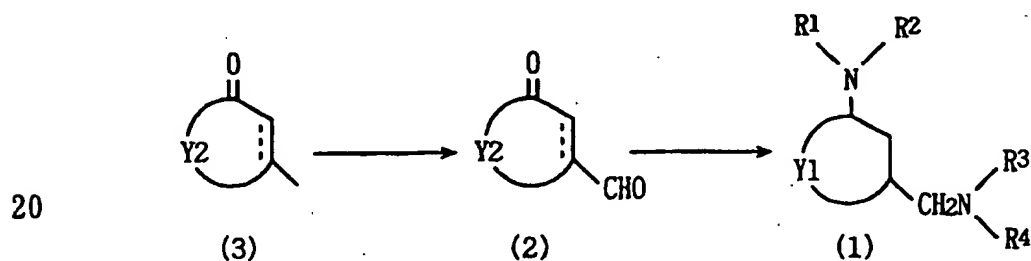
このような脂環式ポリアミン類をポリマーの原料（例えば、ポリアミドやポリイミドのジアミン成分、ポリイソシアネート類、エポキシ樹脂の原料やエポキシ樹脂の硬化剤或いは改質剤など）として使用すると、脂環上に置換基を有していてもよいアミノ基と、側鎖メチル基に結合した置換基を有していてもよいアミノ基とを有するため、耐候性に優れ、機械的強度の低下が少なく、耐薬品性に優れたポリマーを得ることができる。また、環状構造を導入できるので

、融点および耐熱性の高いポリマーを得ることができる。さらに、脂環式構造を有しているので、極性が小さく、耐水性、電気的特性に優れたポリマーを得ることができる。

また、脂環式第2級アミンや脂環式第3級アミンは、触媒などとしても使用できる。

#### 〔脂環式ポリアミン類の製造方法〕

本発明の方法は、下記反応工程式で表されるように、触媒の存在下で、下記式(2)で表わされる3-ホルミルシクロアルカノン類又は3-ホルミルシクロアルケノン類(以下、単に反応基質という場合がある)を還元的にアミノ化し、下記式(1)で表わされる脂環式ジアミン類を生成することにより行われる。また、前記式(2)で表わされる3-ホルミルシクロアルカノン類又は3-ホルミルシクロアルケノン類は、種々の方法、例えば、下記式(3)で表わされる3-メチルシクロアルカノン類または3-メチルシクロアルケノン類を酸化して得ることができる。



(式中、 $Y_1$  は飽和脂肪族炭化水素基を示し、 $Y_2$  は飽和又は不飽和炭化水素基を示し、 $R^1 \sim R^4$  は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す)

25

#### 〔化合物(2)の製法〕

前記式(2)で表わされる反応基質(3-ホルミルシクロアルカノン類または3-ホルミルシクロアルケノン類)は、前記式(3)

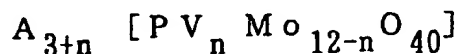


で表わされる 3-メチルシクロアルカノン類または 3-メチルシクロアルケノン類を、例えば、金属酸化物（二酸化セレン、酸化クロム、二クロム酸、銅、銀、鉛などの酸化物など）、ナフテン酸塩（コバルト、クロムなど）、酸化バナジウム系触媒（ $V_2O_5-SnO_2$ 、 $V_2O_5-SnO_2-Fe_2O_3$ 、 $V_2O_5-Fe_2O_3$  など）などの触媒の存在下で酸素酸化する方法、特開昭 58-154528 号公報に記載されている鉄、ルテニウム、ロジウム及びコバルトから選ばれた少なくとも一種の金属塩の存在下で酸素酸化する方法や、ヘテロポリ酸又はその塩を触媒として酸化する方法により得ることができる。好ましい方法は、3-メチルシクロアルケノン類と酸化触媒としてのヘテロポリ酸又はその塩とを組合わせて、3-ホルミルシクロアルケノン類を得る方法である。

ヘテロポリ酸とは、種類の異なる 2 種以上の中心イオンを含む酸素酸の縮合物であり、異核縮合酸ともいう。ヘテロポリ酸は、例えば、P、As、Sn、Si、Ti、Zr などの元素の酸素酸イオン（例えば、リン酸、ケイ酸など）と、V、Mo、W などの元素の酸素酸（例えば、バナジン酸、モリブデン酸、タングステン酸など）とで構成されており、その組合わせにより触媒として用いられる種々のヘテロポリ酸を得ることが可能である。

好ましいヘテロポリ酸アニオンの組成は、 $XM_{12}O_{40}$  で表わすことができる。「X」は、Si、P などの元素であり、「M」は、Mo、W、V などの元素である。このような組成を有するヘテロポリ酸としては、例えば、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイタングステン酸、リンバナドモリブデン酸などが例示できる。特に好ましいヘテロポリ酸は、リンモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸、なかでも、リンバナドモリブデン酸である。

リンバナドモリブデン酸又はその塩類は、下記式で表される。



(式中、Aは、ヘテロポリ酸カチオン表わし、nは、1～10の整数である)

「A」で表わされるヘテロポリ酸カチオンは、水素原子の他、他のカチオン、例えば、 $\text{NH}_4$ 、アルカリ金属(Cs、Rb、K、Na、Liなど)、アルカリ土類金属(Ba、Sr、Ca、Mgなど)などであってもよい。

なお、ヘテロポリ酸は、遊離のヘテロポリ酸として、十分に高い活性を示すが、ヘテロポリ酸カチオンの水素原子の少なくとも一部を置換することも可能である。ヘテロポリ酸カチオンの一部を置換することで、ヘテロポリ酸が不溶化し、安定性や耐熱性を向上させることができ、より有用な触媒とすることができる。置換可能なカチオンとしては、種類は特に限定されず、例えば、 $\text{NH}_4$ 、アルカリ金属(Cs、Rb、K、Na、Liなど)、アルカリ土類金属(Ba、Sr、Ca、Mgなど)などが例示できる。特に、ヘテロポリ酸の一部をアンモニウムカチオンで置換し、カチオンをHと $\text{NH}_4$ との双方で構成した場合には、活性や安定性をより向上させることができ、この場合、水素原子に対する $\text{NH}_4$ の割合は、 $\text{NH}_4/\text{H}$ (モル比) = 0.1～1.0、好ましくは $\text{NH}_4/\text{H}$ (モル比) = 0.2～0.8、さらに好ましくは $\text{NH}_4/\text{H}$ (モル比) = 0.3～0.5程度である。

「n」の値は、酸化力、安定性を考慮して、適宜選択することができ、例えば、1～10、好ましくは4～10(例えば、4～8)、より好ましくは5～8程度である。また、ヘテロポリ酸カチオンをHと他のカチオン( $\text{NH}_4$ など)で構成する場合、「n」の値は、4～10程度である場合が多い。これらのヘテロポリ酸又はその塩類は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。

ヘテロポリ酸又はその塩類は、単独で触媒として用いることが可能であるが、担体に担持して固体触媒として用いてもよい。このように担体に担持させることにより、触媒活性が増大する。

触媒成分を担持するための担体には、慣用の担体、例えば、活性炭、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカーアルミナ、ペントナイト、マグネシア、チタニア、バナジア、ジルコニア、ゼオライト、ケイソウ土、カオリンなどの無機担体やスチレンージビニルベンゼン共重合体などの有機担体が含まれる。好ましい担体には、活性炭、アルミナ、チタニア、炭化ケイ素、シリカーアルミナ、ペントナイト、ゼオライトなどの多孔質担体が含まれ、特に活性炭が好ましい。活性炭を使用すると、反応基質の3位のメチル基の酸化反応の選択性をより向上させることができる。活性炭は粉粒状又は繊維状であってもよい。

担体の比表面積は、特に制限されず、 $10 \sim 4500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは、 $50 \sim 4000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度であり、通常、 $100 \sim 3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度である。好ましい活性炭の比表面積は、触媒活性を高めるため、例えば、 $300 \sim 4000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $400 \sim 3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度であり、比表面積 $500 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度の活性炭を用いる場合が多い。

活性炭の平均孔径は $5 \sim 200$ オングストローム、好ましくは $10 \sim 100$ オングストローム程度である。また、活性炭の細孔容積は、例えば、 $0.1 \sim 10 \text{ ml} / \text{g}$ 、好ましくは、 $0.3 \sim 5 \text{ ml} / \text{g}$ 程度である。

担体に対するヘテロポリ酸又はその塩類の担持量は、触媒活性を損なわない範囲で選択でき、例えば、担体 $100$ 重量部に対して $0.1 \sim 100$ 重量部、好ましくは $0.5 \sim 50$ 重量部、さらに好ましくは $5 \sim 30$ 重量部程度、特に $5 \sim 20$ 重量部程度である。

前記担体へのヘテロポリ酸又はその塩類の担持は、慣用の方法、例えば、含浸法、コーティング法、噴霧法、吸着法、沈殿法などにより行うことができる。特に、触媒成分を均一かつ高度に分散して担体に担持させる方法、例えば、含浸法や吸着法などが利用できる。

。

ヘテロポリ酸又はその塩類の担持に際しては、通常、水などの溶媒を用い、触媒溶液を均一に担持させる場合が多い。

これらのヘテロポリ酸又はその塩類の使用量は、ヘテロポリ酸又はその塩類の種類により異なるが、一般的には、化合物(3)に対して、ヘテロポリ酸又はその塩類換算で、0.1～50重量%の範囲から選ばれる。

本発明において酸化源としては、酸素や酸素含有ガスその他、酸素を生成する化合物も使用できる。酸化源としては、例えば、酸素高純度ガスを用いてもよく、必要に応じて反応に不活性なガス、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などにより希釈して、反応系に供給してもよい。不活性ガスで希釈する場合、酸素に代えて空気を用い、空気中の窒素を不活性ガスとして利用することもできる。

酸素濃度は、反応基質1モルに対して0.5モル以上(0.5～1000モル)、好ましくは過剰モル(1～1000モル)程度であってもよく、反応は、通常、大過剰の酸素、例えば、酸素又は酸素含有ガスの雰囲気下で行われる。

酸化反応は、気相酸化および液相酸化のいずれであってもよい。反応は、溶媒の非存在下で行ってもよく、反応に不活性な溶媒中で行ってもよい。前記溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；酢酸、プロピオン酸、酪酸などのカルボン酸；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノールなどのエーテル；N,

N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリルなどが挙げられる。これらの溶媒は、一種又は二種以上混合して使用できる。

- 5 反応温度は、反応速度及び選択性を考慮して、適宜選択でき、例えば、30～300℃、好ましくは50～200℃程度である。

[反応基質]

- 前記式(2)で表わされる反応基質としての3-ホルミルシクロアルカノン類又は3-ホルミルシクロアルケノン類は、 $\beta$ 位にホルミル基を有する環状ケトンであり、例えば、3-ホルミルシクロペンタノン、3-ホルミルシクロヘキサノン、5-メチル-3-ホルミルシクロヘキサノン、3-ホルミルシクロヘプタノン、5, 5-ジメチル-3-ホルミルシクロヘキサノン、3-ホルミルシクロオクタノン、5-メチル-3-ホルミルシクロオクタノン、5-フェニル-3-ホルミルシクロヘキサノンなどの3-ホルミルシクロアルカノン類が、3-ホルミルシクロペンテノン、3-ホルミルシクロヘキセノン、5-メチル-3-ホルミルシクロヘキセノン、3-ホルミルシクロヘプテノン、5, 5-ジメチル-3-ホルミルシクロヘキセノン、3-ホルミルシクロオクテノン、5-メチル-3-ホルミルシクロオクテノン、5-フェニル-3-ホルミルシクロヘキセノンなどの3-ホルミルシクロアルケノン類が例示できる。また、上記の構造を有していれば、2個又はそれ以上の炭素原子を共有する二環縮合環化合物（例えば、4-ホルミルビシクロ[4. 4. 0]デカン-3-エン-2-オンなど）であってもよい。

- 25 [還元的アミノ化反応]

前記式(2)の化合物から前記式(1)の化合物を導くための還元的アミノ化反応は、触媒の存在下、水素、およびアンモニア、第1級アミン、第2級アミンから選択された少なくとも一種で還元的にアミノ化することにより行うことができる。

還元的アミノ化反応に使用される触媒（以下、「触媒活性成分」という場合がある）としては、ニッケル化合物（還元ニッケル、ラネーニッケルなど）、コバルト化合物（コバルト、ラネーコバルトなど）、白金化合物（白金黒、酸化白金など）、パラジウム化合物  
5 （パラジウム、パラジウム黒など）、ロジウム、ルテニウム、コバルト－レニウム－モリブデン触媒、亜クロム酸銅、銅－クロム触媒などの金属触媒などが例示できる。好ましい触媒は、ニッケル化合物、コバルト化合物、白金化合物、パラジウム化合物、コバルト－レニウム－モリブデン触媒などである。

10 前記触媒は、単独で触媒として用いることが可能であるが、担体に担持して固体触媒として用いてもよい。

触媒成分を担持するための担体には、慣用の担体、例えば、活性炭、カーボンブラック、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカーアルミナ、ペントナイト、マグネシア、チタニア、バナジア、ジル  
15 コニア、ゼオライト、ケイソウ土、カオリン、硫酸バリウムなどの無機担体やスチレン－ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体が含まれる。好ましい担体には、活性炭、アルミナ、カーボンブラック、炭化ケイ素、シリカーアルミナ、ペントナイト、ゼオライト、硫酸バリウムなどの多孔質担体が含まれる。

20 担体の比表面積は、特に制限されず、 $0.01 \sim 4500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $0.1 \sim 4000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度であり、通常、 $0.2 \sim 3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度である。

担体に対する触媒の担持量は、触媒活性を向上できる範囲で選択でき、例えば、担体100重量部に対して $0.05 \sim 100$ 重量部  
25 、好ましくは $0.1 \sim 50$ 重量部、さらに好ましくは $0.5 \sim 30$ 重量部程度、特に $1 \sim 20$ 重量部程度である。

前記担体への触媒の担持は、慣用の方法、例えば、含浸法、コーティング法、噴霧法、吸着法、沈殿法などにより行うことができる。特に、触媒成分を均一かつ高度に分散して担体に担持させる方法

、例えば、含浸法や吸着法などが利用できる。

これらの触媒の使用量は、触媒の種類により異なるが、一般的には、反応基質に対して、触媒活性成分換算で、1～50重量%の範囲から選ばれる。

- 5     本発明において接触還元のための水素源としては、水素や水素含有ガスが使用できる。水素源としては、例えば、水素高純度ガスを用いてもよく、必要に応じて反応に不活性なガス、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴンなどにより希釈して、反応系に供給してもよい。

- 10     水素圧は、通常1～200 kgf/cm<sup>2</sup>、好ましくは5～150 kgf/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは10～100 kgf/cm<sup>2</sup>程度の範囲である。

- 本発明においてアミノ化のためのアンモニア源又はアミン源としては、アンモニアやアンモニア含有ガスの他、アンモニアを生成する化合物（例えば、アンモノ塩など）やアミンも使用できる。アミンとしては、第1級アミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミンなどの脂肪族第1級アミン；シクロプロピルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂環式第1級アミン；アニリン、ベンジルアミンなどの芳香族第1級アミン）や第2級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミンなどの脂肪族第2級アミン；ジシクロプロピルアミン、ジシクロヘプチルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式第2級アミン；メチルアニリン、ジベンジルアミンなどの芳香族第2級アミンなど）などが例示できる。
- 20     アミン源は、アミンの種類に応じて、気体、液体、固体の3形態があり、いずれの形態でも使用できる。気体で使用する場合は、高純度ガスを用いてもよく、必要に応じて反応に不活性なガス、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴンなどにより希釈して、反応系に供
- 25

給してもよい。これらのアンモニア源又はアミン源は、目的化合物の種類に応じて単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

アンモニア又はアミンの使用量は、例えば、3-ホルミルシクロアルケノン類に対して2~100モル倍、好ましくは2~50モル倍程度の範囲である。

還元的アミノ化反応は、溶媒の非存在下で行ってもよく、反応に不活性な溶媒中に行ってもよい。還元的アミノ化反応で使用する溶媒としては、前記酸化反応に使用する溶媒（脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、エステル、アミド、エーテルなど）の他、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのアルコールなどが挙げられる。溶媒としては、通常、アルコールやエーテルなどが使用される。これらの溶媒は、一種又は二種以上混合して使用できる。

溶媒の使用量は、3-ホルミルシクロアルカノン類又は3-ホルミルシクロアルケノン類に対して、1~100重量倍程度、好ましくは3~50重量倍程度、特に5~30重量倍程度である。

反応温度は、反応速度及び選択性を考慮して、適宜選択でき、例えば、30~300℃、好ましくは50~250℃、さらに好ましくは100~200℃程度である。

反応は、慣用の還元的アミノ化反応に準じて行うことができる。溶媒を使用する場合には、水素化触媒の存在下、3-ホルミルシクロアルカノン類又は3-ホルミルシクロアルケノン類とアンモニア、第1級アミン、第2級アミンから選択された少なくとも一種と、溶媒とを含む反応系に、水素を導入して行う。特に、水素化触媒の存在下、3-ホルミルシクロアルケノン類とアンモニア、第1級アミン、第2級アミンから選択された少なくとも一種と、溶媒とを含む反応系に、水素を導入して反応を行うと、副生物を抑制することができる。



反応により生成した脂環式ポリアミン類は、慣用の分離手段、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

5

#### 産業上の利用可能性

このようにして得られた本発明の脂環式ポリアミン類は、その目的に応じて試薬、医薬や香料の中間体、ポリマー（例えば、ポリアミド、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリウレタンなど）の製造、ア  
10 ミン触媒に使用できる。特に、3-アミノメチルシクロアルキルアミンは、ポリマーの原料として有用である。

ポリアミドは、少なくとも3-アミノメチルシクロアルキルアミンを含むジアミン成分とアジピン酸などのジカルボン酸とを縮合反応させて得られる。ポリイミドは、テトラカルボン酸無水物と少  
15 なくとも3-アミノメチルシクロアルキルアミン類を含むジアミン成分との反応により、又はビスマレイミドと少なくとも3-アミノメチルシクロアルキルアミン類を含むジアミン成分との反応により得ることができる。エポキシ樹脂は、少なくとも3-アミノメチルシクロアルキルアミンを含むジアミン成分とエピクロルヒドリンとを  
20 反応させて得られる。ポリウレタンの原料であるポリイソシアネート類は、3-アミノメチルシクロアルキルアミンとホスゲンとの反応により得ることができる。

エポキシ樹脂は、硬化剤として3-アミノメチルシクロアルキルアミン又は第2級アミンや第3級アミンから構成される脂環式ポリ  
25 アミンを加えることで、機械的強度や耐薬品性の優れたものとなる。

本発明によれば、ポリマーのジアミン成分などとして有用なポリアミン類である脂環式ポリアミン類を得ることができる。また、脂環式ポリアミン類を効率よく製造することができる。

## 実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこの実施例により限定されるものではない。

## 5 実施例 1

メタバナジン酸ナトリウム 43.90 g とモリブデン酸ナトリウム 49.32 g とに水 300 ml に加えて 95℃ に加熱し溶解させた溶液に、85%リン酸 45.6 g と水 60 ml との溶液を加え 95℃ で 1 時間攪拌下で保持した。その後 0℃ に冷却し、塩化アンモニウム 35.6 g と水 126 ml との溶液を加え褐色の沈殿物を得た。沈殿物を濾過し更に沈殿物を水で 2 回再結晶してヘテロポリ酸のアンモニウム塩を得た。得られたヘテロポリ酸のアンモニウム塩を分析した結果、 $(\text{NH}_4)_5\text{H}_6[\text{PV}_8\text{Mo}_4\text{O}_{40}] \cdot 9.6\text{H}_2\text{O}$  の組成であった。

15 得られたヘテロポリ酸のアンモニウム塩 200 mg と水 4000 ml との溶液に活性炭 1800 mg を加え 1 時間攪拌し、室温で放置した。その後濾過し、水 4000 ml で洗浄し、80℃ で乾燥することにより活性炭に担持した触媒を得た。

上記で調製した触媒 1.75 g、イソホロン 1.38 g、トルエン 20 g をガラス製フラスコ（容量 50 ml）に入れ、酸素雰囲気下、還流状態で 20 時間反応した。反応液をガスクロマトグラフ法により分析した結果、イソホロンの 93% が反応し、反応したイソホロンの 62% が 5,5-ジメチル-3-ホルミルシクロヘキサノンに転化していた（収率 58 重量%）。

25 5,5-ジメチル-3-ホルミルシクロヘキサノン 5 g をメタノール 100 g に溶解したものに、ラネーニッケル 1 g およびアンモニア 15 g を電磁攪拌式オートクレーブ（容量 300 ml）に入れ、120℃ に昇温後、水素分圧 50 kgf/cm<sup>2</sup>、攪拌機の回転数 800~1000 rpm で 2 時間反応を行った。

反応終了後オートクレーブを冷却、放圧した後、反応液を取り出し、触媒を濾別し、メタノールを常圧で除去すると、4.1 gの物質が得られた。また、得られた物質の97.4重量%が3-アミノメチル-5,5-ジメチルシクロヘキシルアミンである。この物質を質量分析、元素分析および赤外吸収スペクトルの測定を行った

[質量分析]

マスペクトルの分子イオンピーク ( $m/e$ ) は、156 (理論分子量 156)、127、126、113、70、56、43であった。

10 [元素分析 ( $C_9H_{20}N_2$  として)]

	C	N	H
測定値	69.5	12.7	17.8
理論値	69.2	12.8	17.9

[赤外吸収スペクトル]

15 測定値 3280 ( $cm^{-1}$ )

実施例2

( $NH_4$ )<sub>3</sub>H<sub>8</sub>[PV<sub>8</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>40</sub>]の組成のヘテロポリ酸のアンモニウム塩を実施例1と同様にして活性炭に担持した。得られた活性炭に担持した触媒を用い、実施例1と同様の方法で反応させたところ、イソホロンの94%が反応し、反応したイソホロンの60%が5,5-ジメチル-3-ホルミルシクロヘキサノンに転化していた(収率56重量%)。

得られた5,5-ジメチル-3-ホルミルシクロヘキサノンを実施例1と同様の還元反応に供したところ、実施例1と同様に3-アミノメチル-5,5-ジメチルシクロヘキシルアミンが得られた。

実施例3

( $NH_4$ )<sub>4</sub>H<sub>4</sub>[PV<sub>5</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>40</sub>]の組成のヘテロポリ酸のアンモニウム塩を実施例1と同様にして活性炭に担持した。得られた活性炭に担持した触媒を用い、実施例1と同様の方法で反応させ

たところ、イソホロンの83%が反応し、反応したイソホロンの60%が5, 5-ジメチル-3-ホルミルシクロヘキサノンに転化していた(収率50重量%)。

得られた5, 5-ジメチル-3-ホルミルシクロヘキサノンを実施例1と同様の還元反応に供したところ、実施例1と同様に3-アミノメチル-5, 5-ジメチルシクロヘキシルアミンが得られた。

#### 実施例4

(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H<sub>4</sub>[PV<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>40</sub>]の組成のヘテロポリ酸のアンモニウム塩を実施例1と同様にして活性炭に担持した。得られた活性炭に担持した触媒を用い、実施例1と同様の方法で反応させたところ、イソホロンの79%が反応し、反応したイソホロンの61%が5, 5-ジメチル-3-ホルミルシクロヘキサノンに転化していた(収率48重量%)。

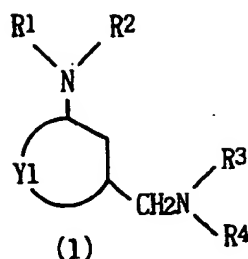
得られた5, 5-ジメチル-3-ホルミルシクロヘキサノンを実施例1と同様の還元反応に供したところ、実施例1と同様に3-アミノメチル-5, 5-ジメチルシクロヘキシルアミンが得られた。

上記実施例から明らかなように、新規な物質3-アミノメチルシクロアルキルアミンを得ることができる。また、本発明の方法によれば、3-アミノメチルシクロアルキルアミンを高い転化率及び選択率で生成させることができる。

## 請求の範囲

## 1. 下記式

5



- 10 (式中、 $Y_1$  は飽和脂肪族炭化水素基を示し、 $R^1 \sim R^4$  は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を示す)

で表される脂環式ポリアミン類。

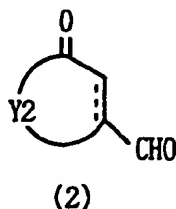
2.  $Y_1$  が  $C_{1-10}$  アルキレン基であり、 $R^1 \sim R^4$  が、同一  
15 又は異なって、水素原子又は  $C_{1-4}$  アルキル基である請求項1記載の脂環式ポリアミン類。

3. 式(1)で表わされる化合物が3-アミノメチルシクロアルキルアミンである請求項1記載の脂環式ポリアミン類。

4. 式(1)で表わされる化合物が3-アミノメチル-5,  
20 5-ジメチルシクロヘキシルアミンである請求項1記載の脂環式ポリアミン類。

## 5. 下記式(2)

25



(式中、 $Y_2$  は飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基を示す)

で表わされる 3-ホルミルシクロアルカノン類又は 3-ホルミルシクロアルケノン類を還元的にアミノ化させて請求項 1 記載の脂環式ポリアミン類を製造する方法。

6. 3-メチルシクロアルカノン類又は 3-メチルシクロアルケノン類を酸化し、生成した前記式 (2) の 3-ホルミルシクロアルカノン類又は 3-ホルミルシクロアルケノン類を、還元的にアミノ化する請求項 5 記載の方法。

7. 水素化触媒の存在下、3-ホルミルシクロアルカノン類又は 3-ホルミルシクロアルケノン類と、アンモニア、第 1 級アミン、第 2 級アミンから選択された少なくとも一種と、溶媒とを含む反応系に、水素を導入して還元的アミノ化を行う請求項 5 記載の方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00192

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>6</sup> C07C211/36, C07C209/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>6</sup> C07C211/34-38, 209/24-28		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) REGISTRY (STN), CA (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-160950, A (Reiner Gras), June 23, 1989 (23. 06. 89) & US, 4925974, A & EP, 321658, A1 & DE, 3739480, A & CA, 1331758, A	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search April 13, 1998 (13. 04. 98)		Date of mailing of the international search report April 28, 1998 (28. 04. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>8</sup> C 07 C 211/36、C 07 C 209/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>8</sup> C 07 C 211/34~38、209/24~28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)  
REGISTRY (STN)、CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 1-160950, A (ライネル・グラス) 23. 6月. 1989 (23. 06. 89) & US, 4925974, A & E P, 321658, A1 & DE, 3739480, A & CA, 13 31758, A	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
13. 04. 98

国際調査報告の発送日  
28.04.98

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
鈴木 恵理子

4 H 8 1 1 4

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3444